

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-203683

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/22

(21)Application number : 2001-330212

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV LAB INC

(22)Date of filing : 29.10.2001

(72)Inventor : IKAI MASAMICHI  
TAKEUCHI HISATO  
TOKITO SEIJI  
TAGA YASUNORI

(30)Priority

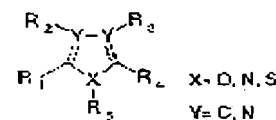
Priority number : 2000330356 Priority date : 30.10.2000 Priority country : JP

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element that has a high luminous efficiency and high heat resistance.

SOLUTION: A hole transport layer is formed on a positive electrode and phosphorescence emission molecules such as Ir(ppy)<sub>3</sub> are doped on this hole transport layer and a luminous layer is made. An electron transport layer is formed on this luminous layer and a negative electrode is formed on top of it. The host material that constitutes the hole transport layer is a compound having a basic structure as expressed in the formula. Under this structure, the movement of energy to the phosphorescence emission molecules are easy, and as the glass transition temperature is 100° C or more, and organic electroluminescent element having a high luminous efficiency and high heat resistance can be obtained. Further, if a material having the following structure that has an ionization potential of 0.1 eV or more than the hole transport layer is used for the electron transport layer, the luminous efficiency can be further improved. In the formula, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> and R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> can wind a ring. Or at least one of R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> is nitrogen or an aromatic ring, and it is a compound linked with at least another structure through at least the one of the nitrogen or aromatic ring. Or at least one of R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> is nitrogen or an aromatic ring, and it is a compound linked with at least another structure through the one of nitrogen or aromatic ring and through an alicyclic compound.



\* R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>5</sub>は環を巻いても良い。又はR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>の少なくとも一つは窒素又は芳香環であり、R<sub>4</sub>が少なくとも一つの窒素又は芳香環を介して、少なくとももう一つの骨格に連結した化合物である。又はR<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>の少なくとも一つは窒素又は芳香環であり、R<sub>2</sub>が少なくとも一つの窒素又は芳香環を介し、かつ脂環式化合物を介して、少なくとももう一つの骨格に連結した化合物である。

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

#### CORRECTION

[Date of Correction] 09.06.2005

[Inventor] [PAJ ORIGINAL] IGAI MASAMICHI

[CORRECTED] IKAI MASAMICHI

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-203683

(P2002-203683A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 3 0	C 0 9 K 11/06	6 3 0
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B
			D
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 30 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-330212(P2001-330212)

(22) 出願日 平成13年10月29日 (2001. 10. 29)

(31) 優先権主張番号 特願2000-330356(P2000-330356)

(32) 優先日 平成12年10月30日 (2000. 10. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 猪飼 正道

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 竹内 久人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

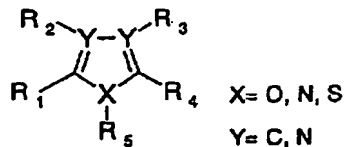
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率が高くかつ耐熱性の高い有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極の上にホール輸送層を形成し、このホール輸送層に Ir (ppy)<sub>3</sub> 等の蛍光発光分子をドーピングして発光層とした。この発光層の上に電子輸送層を形成しその上に陰極を形成した。ホール輸送層を構成するホスト材料は、下記基本構造を有する化合物である。\*

\* これによれば、蛍光発光分子へのエネルギー移動が容易でありかつガラス転移温度が100℃以上であるので、発光効率が高くかつ耐熱性の高い有機電界発光素子を得ることができる。さらに、下記構造を有する化合物でホール輸送層よりイオン化ポテンシャルが0.1eV以上大きい材料を電子輸送層に用いれば、さらに発光効率を向上できる。



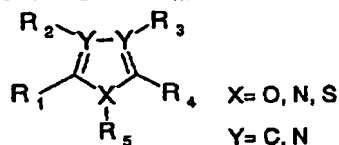
\* R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は環を巻いても良い。又はR<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>の少なくとも一つは窒素又は芳香環であり、前記少なくとも一つの窒素又は芳香環を介して、少なくとももう一つの骨格に連結した化合物である。又はR<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>の少なくとも一つは窒素又は芳香環であり、前記少なくとも一つの窒素又は芳香環を介し、かつ脂環式化合物を介して、すくなくとももう一つの骨格に連結した化合物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の有機層を含むリン光発光の有機電界発光素子であって、前記有機層の少なくとも1つを構\*

\* 成する有機材料が以下の構造を有し、

【化1】



\*  $R_1$ と $R_2$ 及び $R_3$ と $R_4$ 、 $R_2$ と $R_3$ は環を巻いても良い。又は $R_1$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ の少なくとも一つは窒素又は芳香環であり、前記少なくとも一つの窒素又は芳香環を介して、少なくとももう一つの骨格に連結した化合物である。又は $R_1$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ の少なくとも一つは窒素又は芳香環であり、前記少なくとも一つの窒素又は芳香環を介し、かつ脂環式化合物を介して、すくなくとももう一つの骨格に連結した化合物である。

そのガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とする有機電界発光素子。

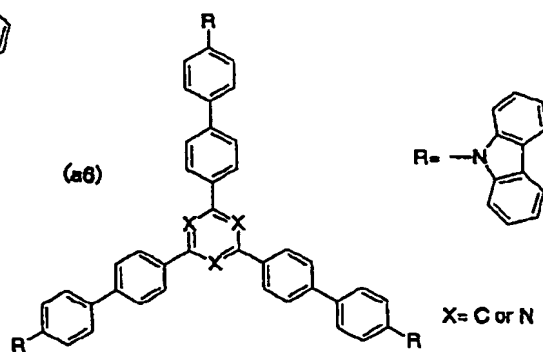
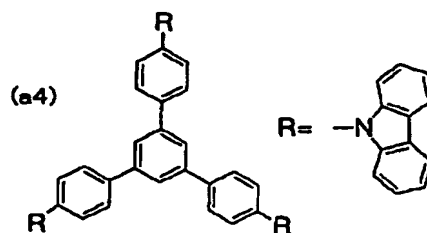
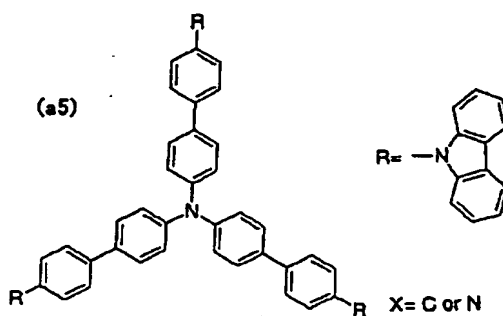
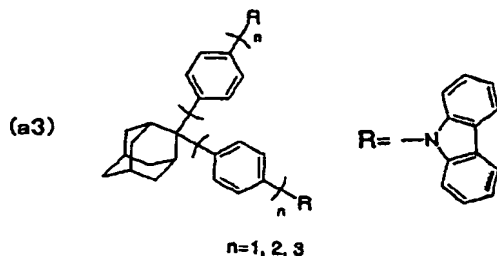
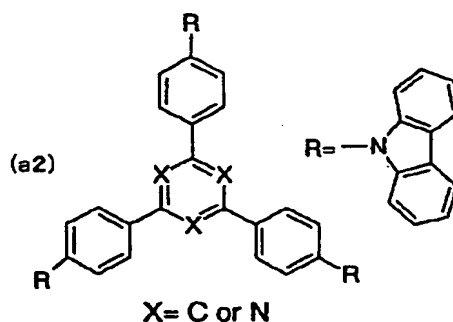
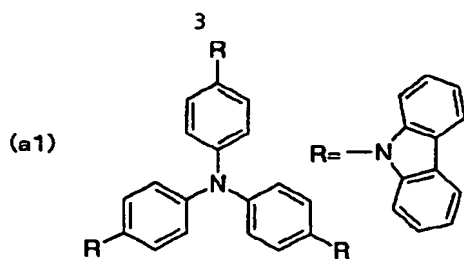
【請求項2】 請求項1記載の有機電界発光素子において、前記有機層にはホール輸送層と電子輸送層とが含まれ、前記ホール輸送層または前記電子輸送層のいずれかに燐光発光分子がドーブされた層を発光層とすることを

【請求項3】 請求項2記載の有機電界発光素子におい

て、前記ホール輸送層を構成するホスト材料がカルバゾール系化合物であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 請求項3記載の有機電界発光素子において、前記カルバゾール系化合物は、以下の構造の化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【化2】



RのHはFでも良い

【請求項5】 請求項2記載の有機電界発光素子において、前記ホール輸送層として芳香族3級アミン単位を2個以上含む有機化合物が使用され、前記電子輸送層としてイミダゾール単位を2個以上含む有機化合物が使用され、前記ホール輸送層に燐光発光分子をドーピングして発光層としたことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項6】 請求項5記載の有機電界発光素子において、前記ホール輸送層の陽極側に前記燐光発光分子がドーピングされていない部分が存在することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項7】 請求項6記載の有機電界発光素子におい

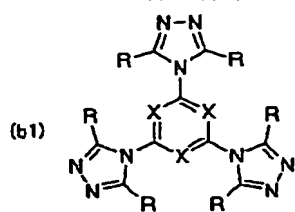
40 て、前記ホール輸送層の燐光発光分子がドーピングされていない部分の厚さが陽極側から少なくとも10nmあり、ドーピング層が前記電子輸送層との界面から50nm以下の厚みであることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項8】 請求項2記載の有機電界発光素子において、前記電子輸送層を構成するホスト材料が、トリアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物のうちのいずれかであることを特徴とする有機電界発光素子。

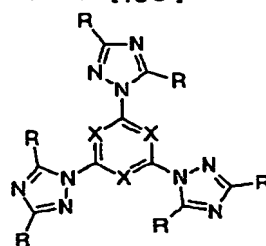
50 【請求項9】 請求項8記載の有機電界発光素子において、前記トリアゾール系化合物は、以下の構造の化合物

5

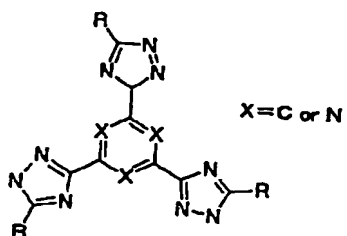
を含むことを特徴とする有機電界発光素子。



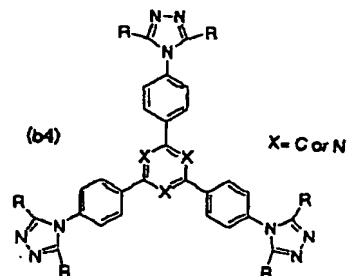
(b2)



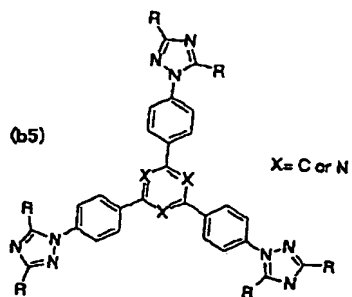
(b3)



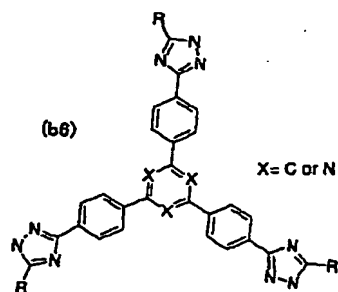
(b4)



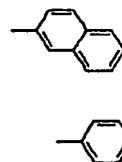
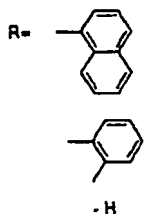
(b5)



(b6)



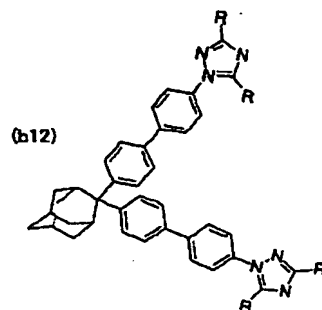
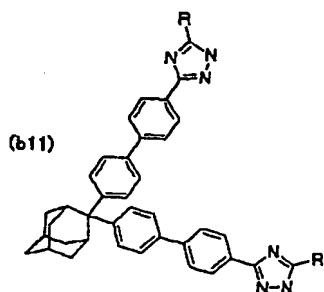
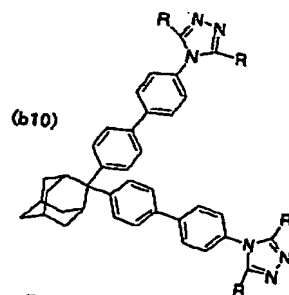
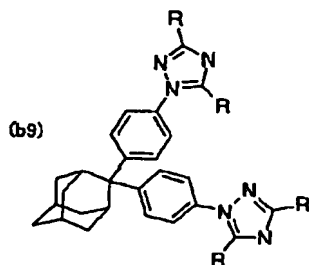
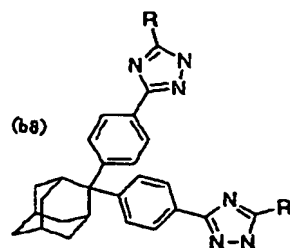
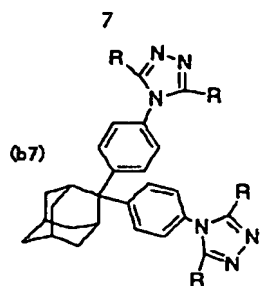
ここで



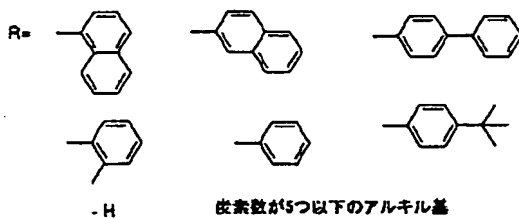
炭素数が5つ以下のアルキル基

RのHはFでも良い

【化4】



ここで

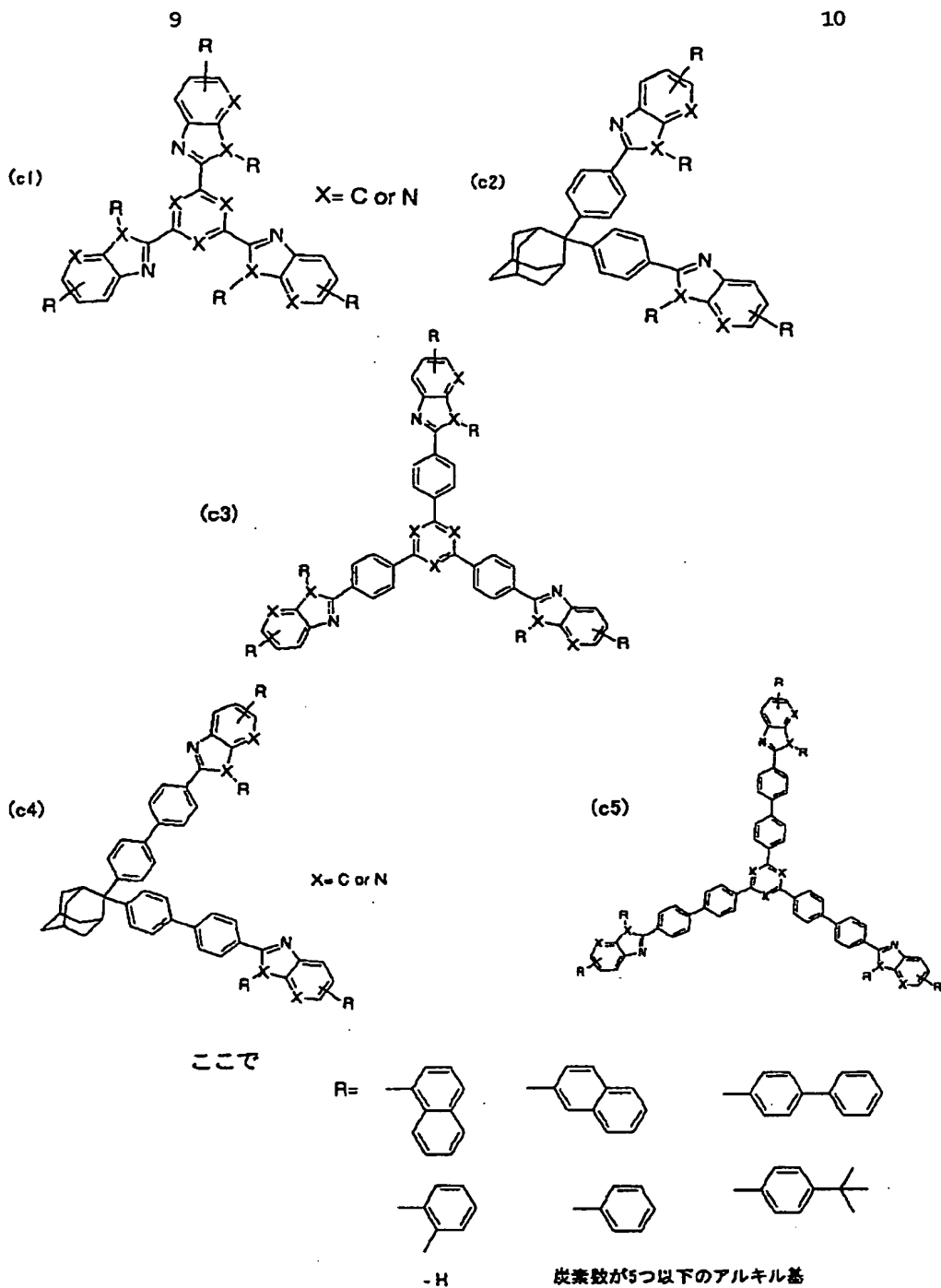


炭素数が5つ以下のアルキル基

RのHはFでも良い

【請求項10】 請求項8記載の有機電界発光素子において、前記イミダゾール系化合物は、以下の構造の化合

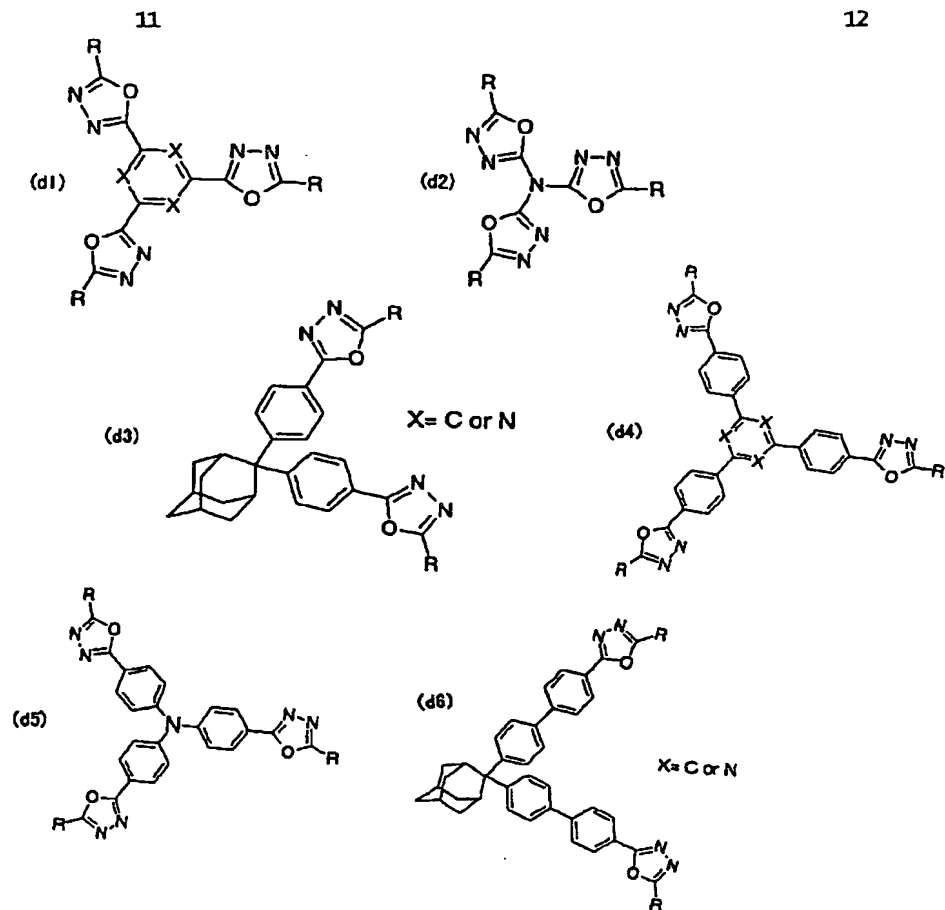
物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。  
【化5】



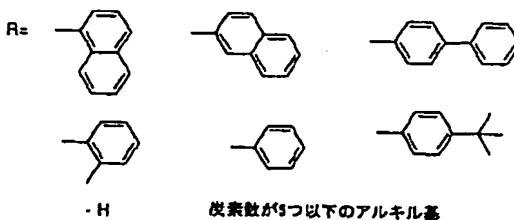
【請求項11】 請求項8記載の有機電界発光素子において、前記オキサジアゾール系化合物は、以下の構造の

化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。  
【化6】





ここで



RのHはFでも良い

【請求項12】 請求項2記載の有機電界発光素子において、前記ホール輸送層として芳香族3級アミン単位を2個以上含む有機化合物が使用され、前記電子輸送層としてイミダゾール単位を2個以上含む有機化合物が使用され、前記電子輸送層に燐光発光分子をドープして発光層としたことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項13】 請求項2から請求項12のいずれか一項記載の有機電界発光素子において、前記ホスト材料の発光スペクトルとゲスト材料である前記燐光発光分子の吸収スペクトルとに重なりが存在することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項14】 請求項2から請求項12のいずれか一項記載の有機電界発光素子において、前記ホスト材料自体も燐光を発し、前記ホスト材料の燐光スペクトルとゲ

スト材料である前記燐光発光分子の燐光スペクトルとに重なりが存在することを特徴とする有機電界発光素子。

40 【請求項15】 請求項2から請求項12のいずれか一項記載の有機電界発光素子において、前記ホスト材料の蛍光スペクトルとゲスト材料である前記燐光発光分子の吸収スペクトルとに重なりが存在することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項16】 請求項2から請求項15のいずれか一項記載の有機電界発光素子において、前記発光層と金属電極との間に、バンドギャップが前記発光層より大きく、かつイオン化ポテンシャルが前記発光層のイオン化ポテンシャルより0.1 eV以上大きい電子輸送性化合物層が挿入されたことを特徴とする有機電界発光素子。

50 【請求項17】 請求項16記載の有機電界発光素子に

において、前記電子輸送性化合物層は、電子輸送性のフルオロベンゼン系有機化合物で構成されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子、特に燐光発光を使用する有機電界発光素子の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子は、次世代平面ディスプレイとして注目されており、この有機電界発光素子を用いることにより、例えば直流低電圧駆動、広視野角、自発光などの特徴を有するフルカラー高解像度ディスプレイの実現が可能となる。そのためには、有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる必要がある。

【0003】従来の有機電界発光素子の発光は、主に蛍光を利用したものであった。すなわち、両電極から電子及びホールを注入すると、それらが対電極に向かい、発光層においてある割合で再結合して励起子を生成し、その励起子の励起状態が基底状態に戻るときに発光が生じる。この励起状態には、電子スピンの向きが反平行である一重項励起状態と、電子スピンの向きが平行となる三重項励起状態とがあるが、上述した蛍光は、一重項励起状態のみが関与する発光形態である。単純な量子力学的推論から、一重項励起状態と三重項励起状態の生成比率は1:3であるので、蛍光を利用した有機電界発光素子の場合には内部量子効率の最大値は25%となる。つまり、励起状態の75%は発光に使用されないことになる。さらに、有機電界発光素子に用いられる有機材料の屈折率( $n$ )は約1.6~1.7であり、また、外部への取り出し効率( $\eta_{out}$ )は、古典光学における反射と屈折の法則から $\eta_{out} = 1 / (2n^2) \approx 0.2$ であり、したがって高々20%程度である。そのため、蛍光を利用した有機電界発光素子においては、その外部量子効率は25%×20%となり、最大5%程度と見積もられる。

【0004】このため、外部量子効率をさらに向上させるためには、励起状態のうち75%を占める三重項励起状態からの発光すなわち燐光も利用する必要がある。この利用が可能となれば、外部量子効率を最大20%まで向上させることができるからである。このために、例えばM. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett.

75 (1999) 4., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" 等にも記載されているように、イリジウム錯体をドーパントとして用いることによって燐光を使用した有機電界発光素子が提案されている。このような有機電界発光素子の構成によれば、外部量子効率が5%を超える結果が得られている。

【0005】図1には、上記イリジウム錯体をドーパントとして使用した有機電界発光素子の発光原理の説明図が示される。図1において、イリジウム錯体がドーパされたホスト材料が電子とホールとの再結合によりまず励起状態となる。この場合には、上述したように一重項励起状態が25%であり三重項励起状態が75%となっている。次にこのホスト材料の励起状態が、ドーパントであるイリジウム錯体に移動し、それぞれ一重項励起状態及び三重項励起状態が生じる。イリジウム錯体の一重項励起状態は、さらに三重項励起状態に移動し、最終的に全て三重項励起状態からの燐光発光となる。これによって、発生した励起状態のエネルギー全てを発光エネルギーとして使用することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の燐光を利用した有機電界発光素子においては、発光効率の理論限界値である20%からは未だに隔たりがあり、さらに発光効率を向上させる必要がある。

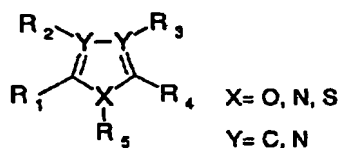
【0007】また、上述したイリジウム錯体をドーパするためのホスト材料としては、例えば4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ビフェニル(4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl, CBP)等が使用されているが、この材料は耐熱性が低いので、自動車等の高温となる場所での使用ができないという問題があった。

【0008】本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、発光効率が高くかつ耐熱性の高い有機電界発光素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、複数の有機層を含む有機電界発光素子であって、前記有機層の少なくとも1つを構成する有機材料が以下の構造を有し、

【化7】



- \*  $R_1$ と $R_2$ 及び $R_3$ と $R_4$ 、 $R_2$ と $R_5$ は環を巻いても良い。又は $R_1$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ の少なくとも一つは窒素又は芳香環であり、前記少なくとも一つの窒素又は芳香環を介して、少なくとももう一つの骨格に連結した化合物である。又は $R_1$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ の少なくとも一つは窒素又は芳香環であり、前記少なくとも一つの窒素又は芳香環を介し、かつ脂環式化合物を介して、すくなくとももう一つの骨格に連結した化合物である。

そのガラス転移温度が100℃以上であることを特徴とする。

【0010】また、上記有機電界発光素子において、有機層にはホール輸送層と電子輸送層とが含まれ、ホール輸送層または電子輸送層のいずれかに燐光発光分子がドーパされた層を発光層とすることを特徴とする。

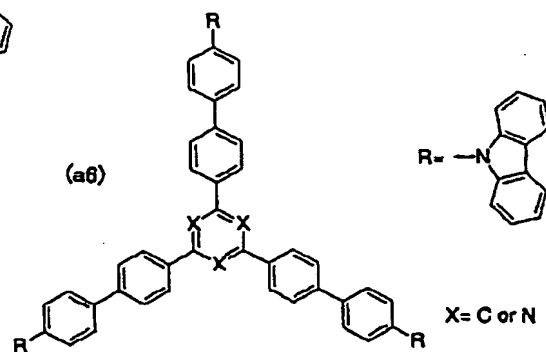
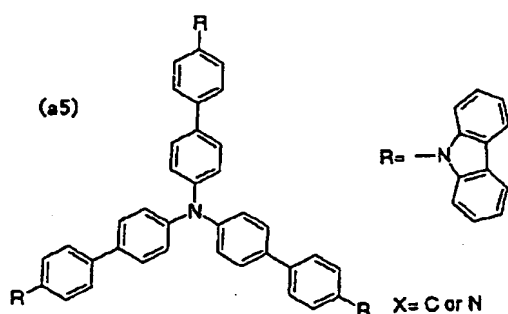
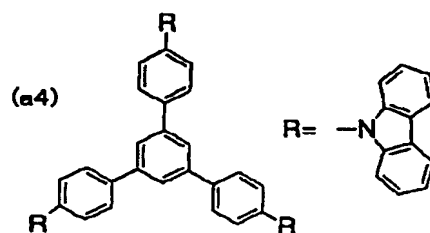
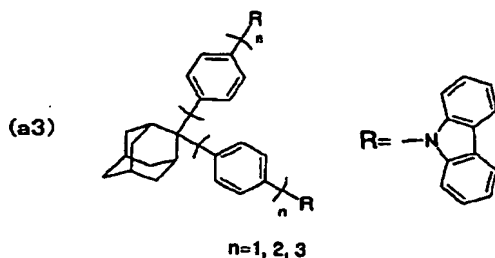
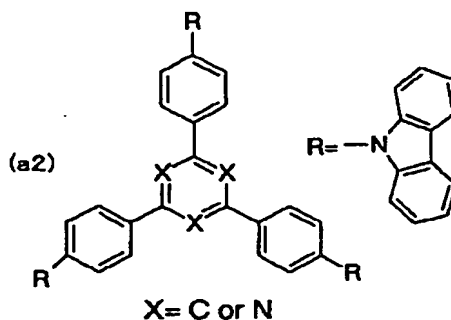
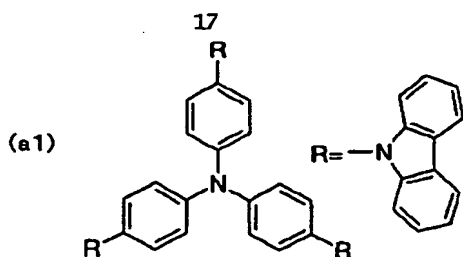
【0011】また、上記有機電界発光素子において、ホ

ール輸送層を構成するホスト材料がカルバゾール系化合物であることを特徴とする。

【0012】また、上記有機電界発光素子において、カルバゾール系化合物は、以下の構造の化合物を含むことを特徴とする。

【0013】

【化8】



RのHはFでも良い

また、上記有機電界発光素子において、ホール輸送層として芳香族3級アミン単位を2個以上含む有機化合物が使用され、電子輸送層としてイミダゾール単位を2個以上含む有機化合物が使用され、ホール輸送層に燐光発光分子をドーブして発光層としたことを特徴とする。

【0014】上記各構成によれば、有機材料のガラス転移温度が100℃以上であるので、有機電界発光素子の耐熱性を向上させることができる。

【0015】また、上記有機電界発光素子において、ホール輸送層の陽極側に燐光発光分子がドーブされていない部分が存在することを特徴とする。

40 【0016】また、上記有機電界発光素子において、ホール輸送層の燐光発光分子がドーブされていない部分の厚さが陽極側から少なくとも10nmあり、ドーブ層が電子輸送層との界面から50nm以下の厚みであることを特徴とする。

【0017】上記構成によれば、発光層で生成された励起子が陽極へ吸収されることを防止でき、また、電子輸送層のイオン化ポテンシャルが大きいためホールがブロックされ、有機電界発光素子の発光効率を向上できる。

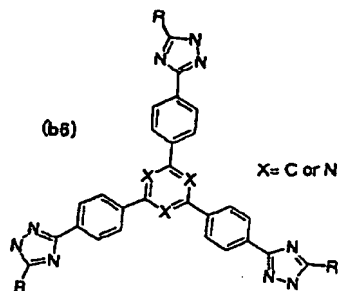
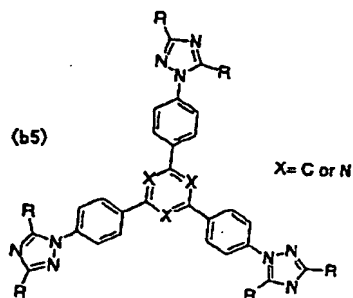
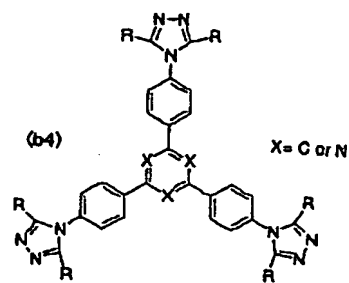
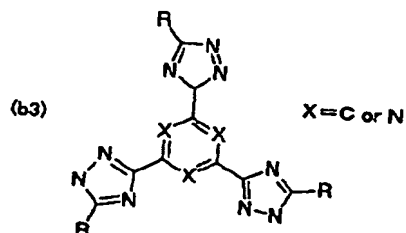
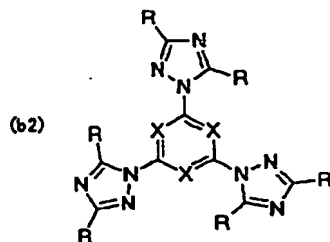
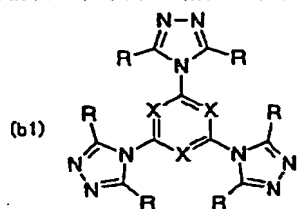
50 【0018】また、上記有機電界発光素子において、電子輸送層を構成するホスト材料が、トリアゾール系化合

物、イミダゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物 \* を特徴とする。  
 のうちのいずれかであることを特徴とする。

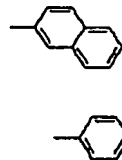
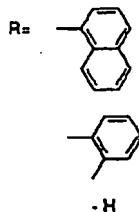
【0020】

【0019】また、上記有機電界発光素子において、ト  
 リアゾール系化合物は、以下の構造の化合物を含むこと\*

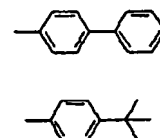
【化9】



ここで

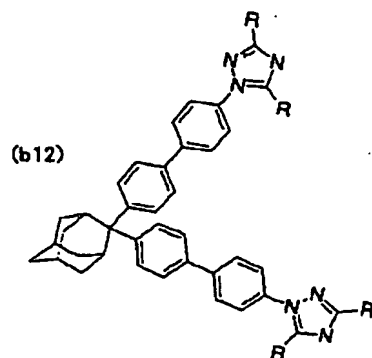
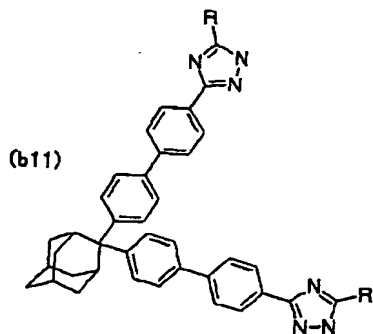
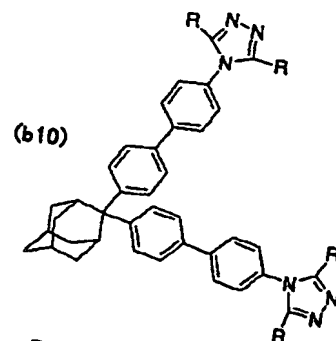
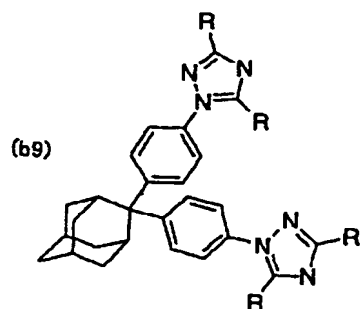
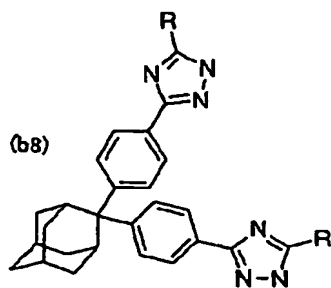
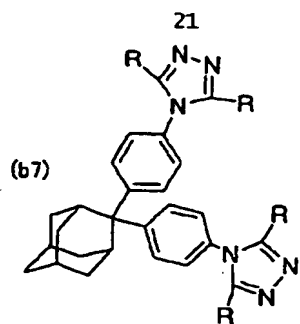


炭素数が5つ以下のアルキル基

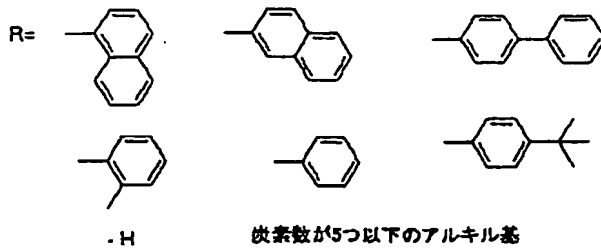


RのHはFでも良い

【化10】



ここで

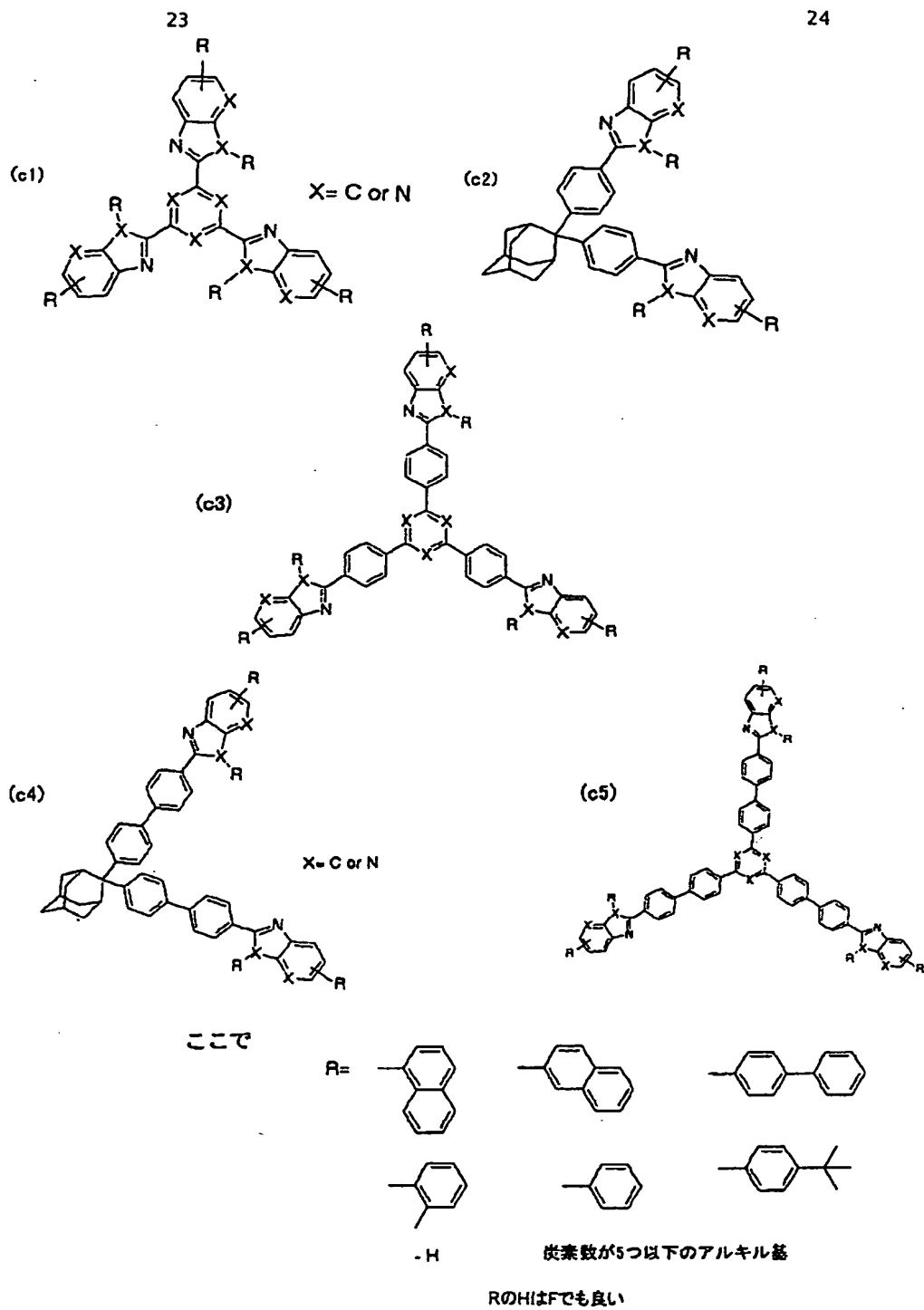


RのHはFでも良い

また、上記有機電界発光素子において、イミダゾール系化合物は、以下の構造の化合物を含むことを特徴とする。

【0021】

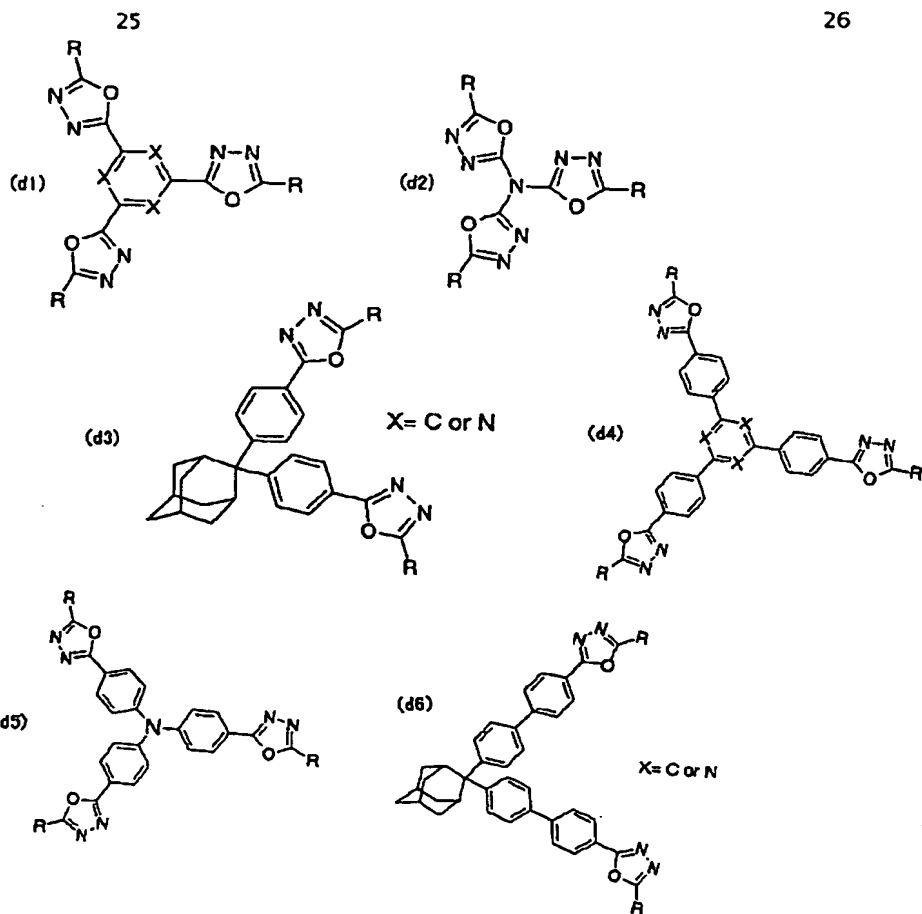
【化11】



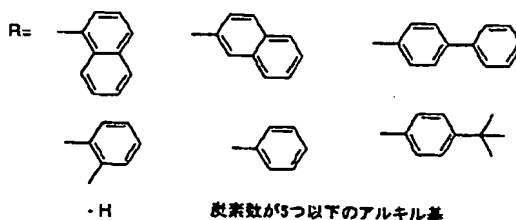
また、上記有機電界発光素子において、オキサジアゾール系化合物は、以下の構造の化合物を含むことを特徴とする。

【0022】

【化12】



ここで



RのHはFでも良い

また、上記有機電界発光素子において、ホール輸送層として芳香族3級アミン単位を2個以上含む有機化合物が使用され、電子輸送層としてイミダゾール単位を2個以上含む有機化合物が使用され、電子輸送層に燐光発光分子をドープして発光層としたことを特徴とする。

【0023】上記各構成によれば、有機材料のガラス転移温度が100℃以上であるので、有機電界発光素子の耐熱性を向上させることができる。

【0024】また、上記有機電界発光素子において、ホスト材料の発光スペクトルとゲスト材料である燐光発光分子の吸収スペクトルとに重なりが存在することを特徴とする。

【0025】また、上記有機電界発光素子において、ホスト材料自体も燐光を発し、ホスト材料の燐光スペクトル

とゲスト材料である燐光発光分子の燐光スペクトルとに重なりが存在することを特徴とする。

【0026】また、上記有機電界発光素子において、ホスト材料の蛍光スペクトルとゲスト材料である燐光発光分子の吸収スペクトルとに重なりが存在することを特徴とする。

【0027】上記各構成によれば、スペクトルの重なりにより、ホスト材料からゲスト材料への励起状態エネルギーの移動が容易となり、有機電界発光素子の発光効率を向上できる。

【0028】また、上記有機電界発光素子において、発光層と金属電極との間に、バンドギャップが発光層より大きく、かつイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.1eV以上大きい電子輸送性化合



物層が挿入されたことを特徴とする。

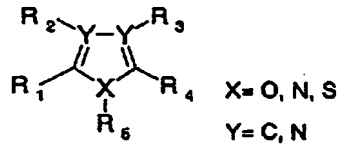
【0029】また、上記有機電界発光素子において、電子輸送性化合物層は、電子輸送性のフルオロベンゼン系有機化合物で構成されていることを特徴とする。

【0030】上記構成によれば、発光層から金属電極へ励起子が吸収されることを防止でき、かつ発光層に注入されたホールが電子輸送層に移動することを防止できる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）を、図面に従って説明する。

【0032】実施形態1.図2には、本発明に係る有機電界発光素子の構成の断面図が示される。図2におい



- \* R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は環を巻いても良い。又はR<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>の少なくとも一つは窒素又は芳香環であり、前記少なくとも一つの窒素又は芳香環を介して、少なくとももう一つの骨格に連結した化合物である。又はR<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>の少なくとも一つは窒素又は芳香環であり、前記少なくとも一つの窒素又は芳香環を介し、かつ脂環式化合物を介して、すくなくとももう一つの骨格に連結した化合物である。

上記ホスト材料は、そのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が100℃以上であり、車載用途等の高温環境での使用にも耐えられるものである。すなわち、前述したCBP等の材料では、60℃以上に加熱すると有機薄膜の凝集が起こり、薄膜表面が著しく粗くなってしまう。これに対し、上記基本骨格（1）を有する化合物では、上述の通りガラス転移温度が100℃以上であるので、薄膜化した場合にも100℃以下では凝集せず、膜の平滑性が維

持される。したがって、車載用途等の高温環境での使用にも耐えることができる。

【0035】このようなホスト材料としては、例えばカルバゾール系化合物が考えられる。カルバゾール系化合物の例としては以下のようなものがある。

【0033】本実施形態においては、ホール輸送層12に燐光発光分子をドーブし、発光層としている。発光層となるホール輸送層12を構成する有機層には、以下に示す基本骨格を有する有機材料がホスト材料として使用される。

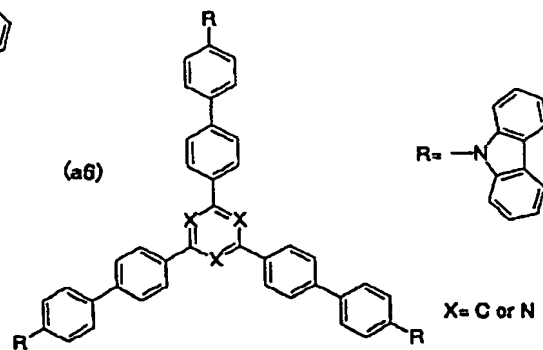
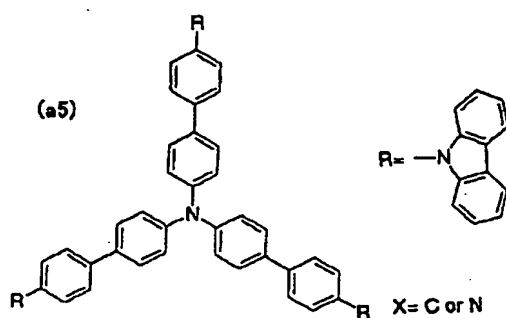
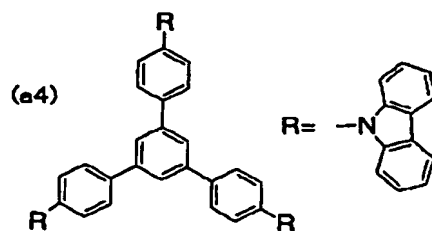
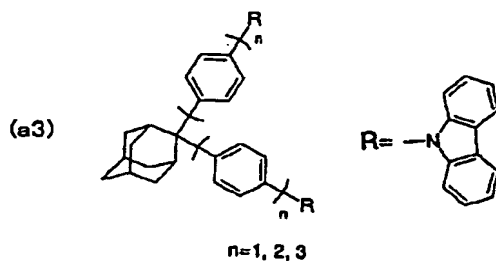
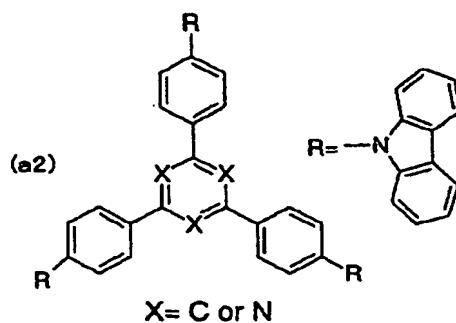
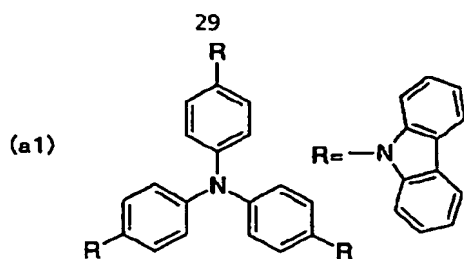
【0034】

【化13】

... (1)

【0036】

【化14】



RのHはFでも良い

上記化合物のうち (a1) が 4, 4', 4''-トリス (カルバゾリル)-トリフェニルアミン (TCTA) であり、芳香族三級アミン単位が 2 個以上含まれた有機化合物である。この化合物は、シンテック (Syntec) 社から市販されている。

【0037】また、(a3) が 2, 2-ビス (4-(4'-(N-カルバゾリル)フェニル (またはビフェニルまたはトリフェニル)) アダマンタン) である。この物質をホスト材料として使用することにより、有機電界発光素子の高効率発光及び耐熱性の向上を図ることができる。

40 【0038】さらに、(a4) が 1, 3, 5-トリス (4-(N-カルバゾリル)フェニル)ベンゼン (TCPB) である。この化合物は、例えば特開平7-90256号公報に合成方法が開示されている。このTCPBをホスト材料として使用することにより、有機電界発光素子の耐熱性の向上及び長寿命化を図ることができる。

50 【0039】上述したホール輸送層12にドーブする燐光発光分子としては、例えばトリス (2-フェニルピリジン) イリジウム (tris (2-phenylpyridine) iridium (III), Ir (ppy)<sub>3</sub>) 等が考えられる。ただし、燐光発光を生じさせ

る分子であれば特に上記Ir(ppy),に限られるものではない。このIr(ppy),も市販品であり、容易に入手できる。

【0040】さらに、電子輸送層14としては、例えばイミダゾール単位を2個以上含む有機化合物を使用することができる。また、陰極16としては、例えばMg-Ag合金、Al-Li合金、LiF/Al、Al等の金属電極を使用することができる。なお、アルカリフッ化物、アルカリ酸化物あるいは金属をドーブした有機層を電子注入層として使用することも好適である。また、陽極10とホール輸送層12との間にはCuPcやスターバーストアミン、バナジウム酸化物等をホール注入層として挿入することも好適である。

【0041】図3には、図2に示された本実施形態に係る有機電界発光素子のエネルギー準位図が示される。図3において、陽極10(ITO電極)と陰極16(金属電極)との間に電圧を印加すると、イミダゾール系化合物で構成された電子輸送層14から芳香族三級アミン系化合物で構成されたホール輸送層12に電子が注入され、ホール輸送層12中の燐光発光分子がドーブされた領域で前述した図1に示されたメカニズムにより燐光発光が生じる。

【0042】図3に示されるように、燐光発光分子はホール輸送層12の一部にドーブされている。すなわち、ホール輸送層12の陽極10側に燐光発光分子がドーブされていない部分が少なくとも10nm存在する。上記ドーブ層は、ホール輸送層12と電子輸送層14との界面から50nm以下、より好ましくは30nm以下の厚みとなっている。これは、三重項励起子の移動距離に限界があり、これよりドーブ層を厚くしても発光効率が向上しないためである。

【0043】図4には、本実施形態に係る有機電界発光素子の変形例が示される。図4において、発光層である第1のホール輸送層12と陽極10との間に第2のホール輸送層18が設けられている。この第2のホール輸送層18としては、例えば4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl,  $\alpha$ -NPD)が使用される。このような構成とすることにより、 $\alpha$ -NPDのITO基板上における密着性が非常に良くなり、さらにITOの仕事関数(5.0eV)と $\alpha$ -NPDのHOMOレベル(5.4eV)が非常に近いいため、ホール注入が比較的容易にできる。また、ホール移動度が大きいいため、ホールが効率良く発光層へ輸送され、そこで電子と効率良く再結合し、励起子を生成することができる。

【0044】以上の理由から、ホール輸送層に芳香族3級アミンに属するTPTE等の材料を用いてもよい。

【0045】図5には、図4に示された変形例のエネル

ギー準位図が示される。図5において、陽極10(ITO電極)と陰極16(金属電極)との間に電圧を印加すると、イミダゾール系化合物で構成された電子輸送層14から芳香族三級アミン系化合物で構成された第1のホール輸送層12に電子が注入され、また、第2のホール輸送層18から第1のホール輸送層12にホールが注入され、第1のホール輸送層12中の燐光発光分子により前述した図1に示されたメカニズムにより燐光発光が生じる。なお、本変形例においては、発光層である第1のホール輸送層12の全体に燐光発光分子がドーブされていてもよい。したがって、その際の第1のホール輸送層12の厚さは、前述の図3におけるドーブ層の厚さ程度とすればよい。

【0046】以上に述べた図2から図5に示された本実施形態の有機電界発光素子では、発光層であるホール輸送層12と陰極16との間に電子輸送層14が形成されているが、この電子輸送層を、イミダゾールあるいはフルオロベンゼン系の有機化合物(例えばC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)等の、バンドギャップがホール輸送層12(発光層)より大きく、かつイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.1eV以上大きい材料で構成すれば、さらに発光効率を向上させることができる。これは、図3及び図5に示されるように、電子輸送層14のバンドギャップを大きくすることにより、燐光発光分子がドーブされたホール輸送層12における三重項励起状態が陰極16に吸収されることを防止でき、また電子輸送層のイオン化ポテンシャルを発光層のイオン化ポテンシャルより0.1eV以上大きくすることにより、ホール輸送層12に注入されたホールが電子輸送層14に流れ込まないようにブロックすることができるからである。

【0047】さらに、ホール輸送層12を構成するホスト材料は、それ自体燐光を発するものであってもよい。その場合、ホスト材料の発光スペクトル(燐光スペクトル)と、これにドーブするゲスト材料である燐光発光分子の燐光スペクトルとで、そのピークに重なりが存在するとホスト材料の励起状態エネルギーがゲスト材料へ移動しやすくなり、さらに発光効率を向上することができる。特に、上記スペクトルの重なりが30%以上となることが好適である。例えば上記基本骨格(1)を有する有機材料をホスト材料とした場合には、その光学吸収端から求めたエネルギーギャップは通常3.0eV以上ある。また、燐光発光分子としてIr(ppy),を使用した場合には、その燐光スペクトルが510nmにメインピーク、540nmにショルダーピークを有し、500~650nmの範囲に広がったスペクトルになる。このため、上記基本骨格(1)を有する有機材料とIr(ppy),との燐光スペクトルが広い範囲で重なり合うことになる。これにより、ホスト材料からゲスト材料への励起状態の移動が容易に起こり、発光効率を向上で

きる。

【0048】なお、上記スペクトルのピークの重なり合いは、ホスト材料の蛍光スペクトルとゲスト材料の蛍光スペクトル（または吸収スペクトル）との重なりであってもよい。スペクトルに重なりがあれば、励起状態の移動が起こりやすいからである。この場合にも、上記スペクトルの重なりが30%以上となることが好適である。

【0049】実施形態2. 図6には、本発明に係る有機電界発光素子の実施形態2の構成の断面図が示される。図6において、陽極10と陰極16とは図2に示された実施形態1と同様の構成となっている。しかし、本実施形態においては、実施形態1と異なり、電子輸送層14に

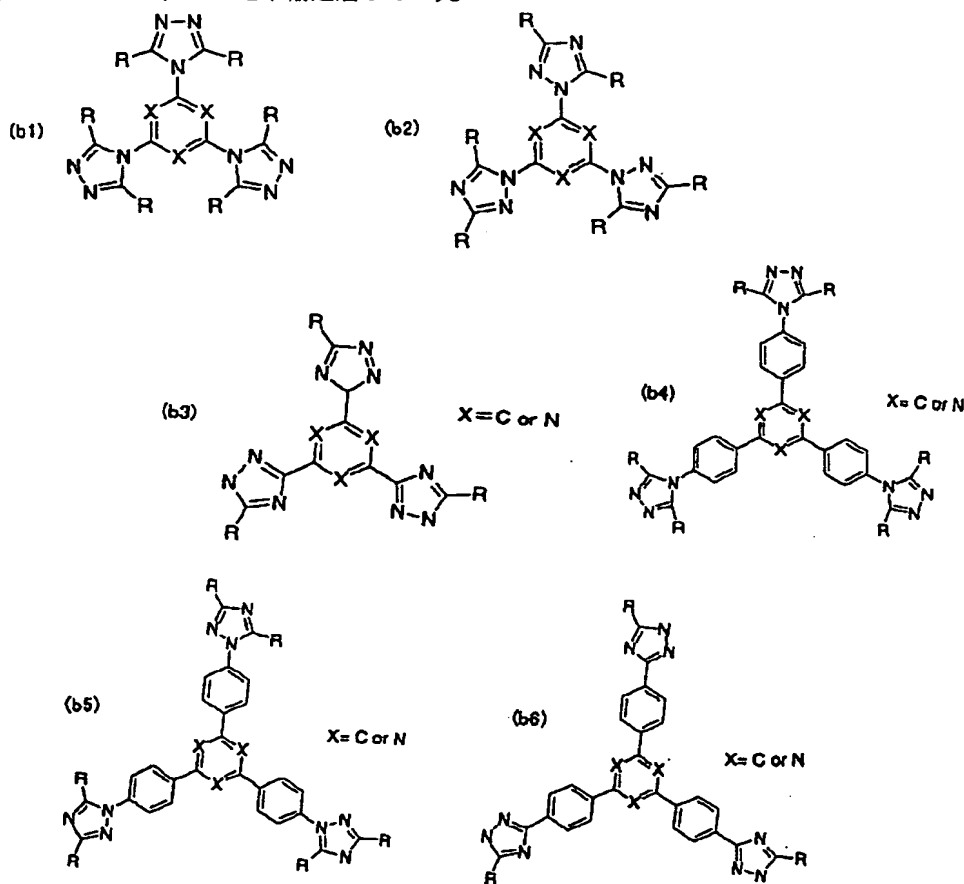
\* 光層とされている。この場合、有機電界発光分子がドーピングされた有機層である電子輸送層14を構成するホスト材料は、実施形態1と同様に基本骨格(1)を有する電子輸送性の化合物となっている。このホスト材料も、そのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は100℃以上である。

【0050】このような化合物の例として、例えばトリアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物などがある。

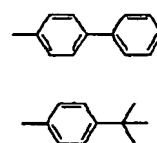
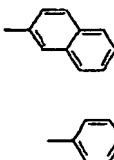
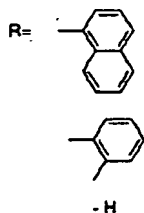
【0051】上記トリアゾール系化合物としては、以下の構造の化合物が含まれる。

【0052】

【化15】



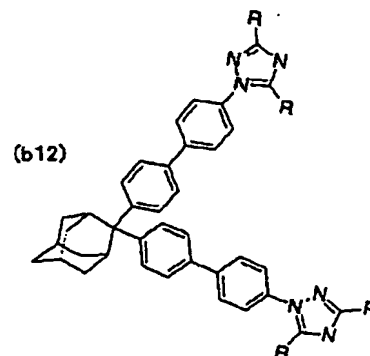
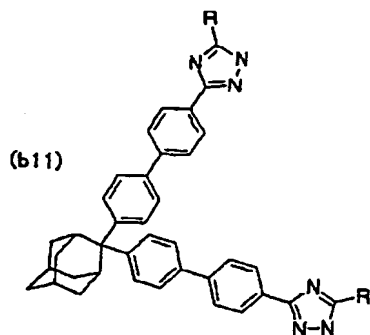
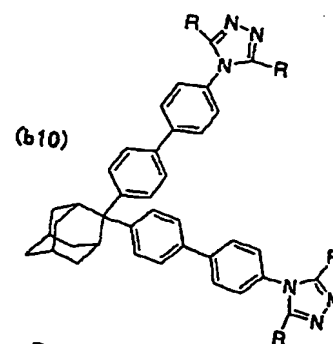
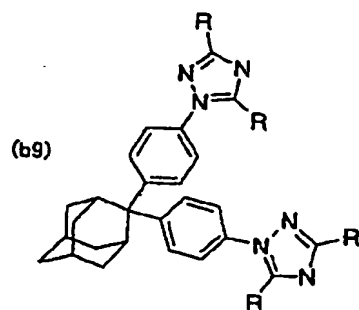
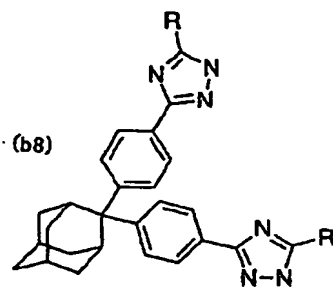
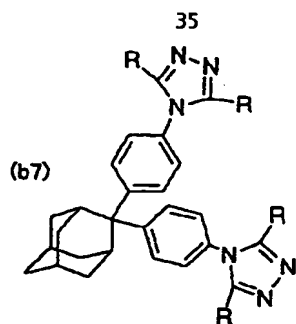
ここで



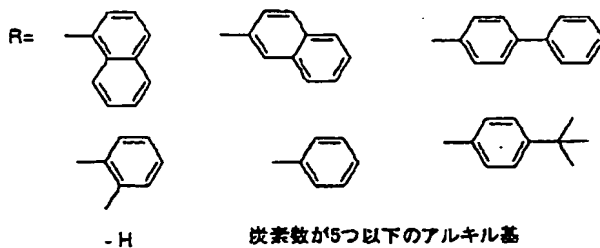
炭素数が5以下のアルキル基

RのHはFでも良い

【化16】



ここで



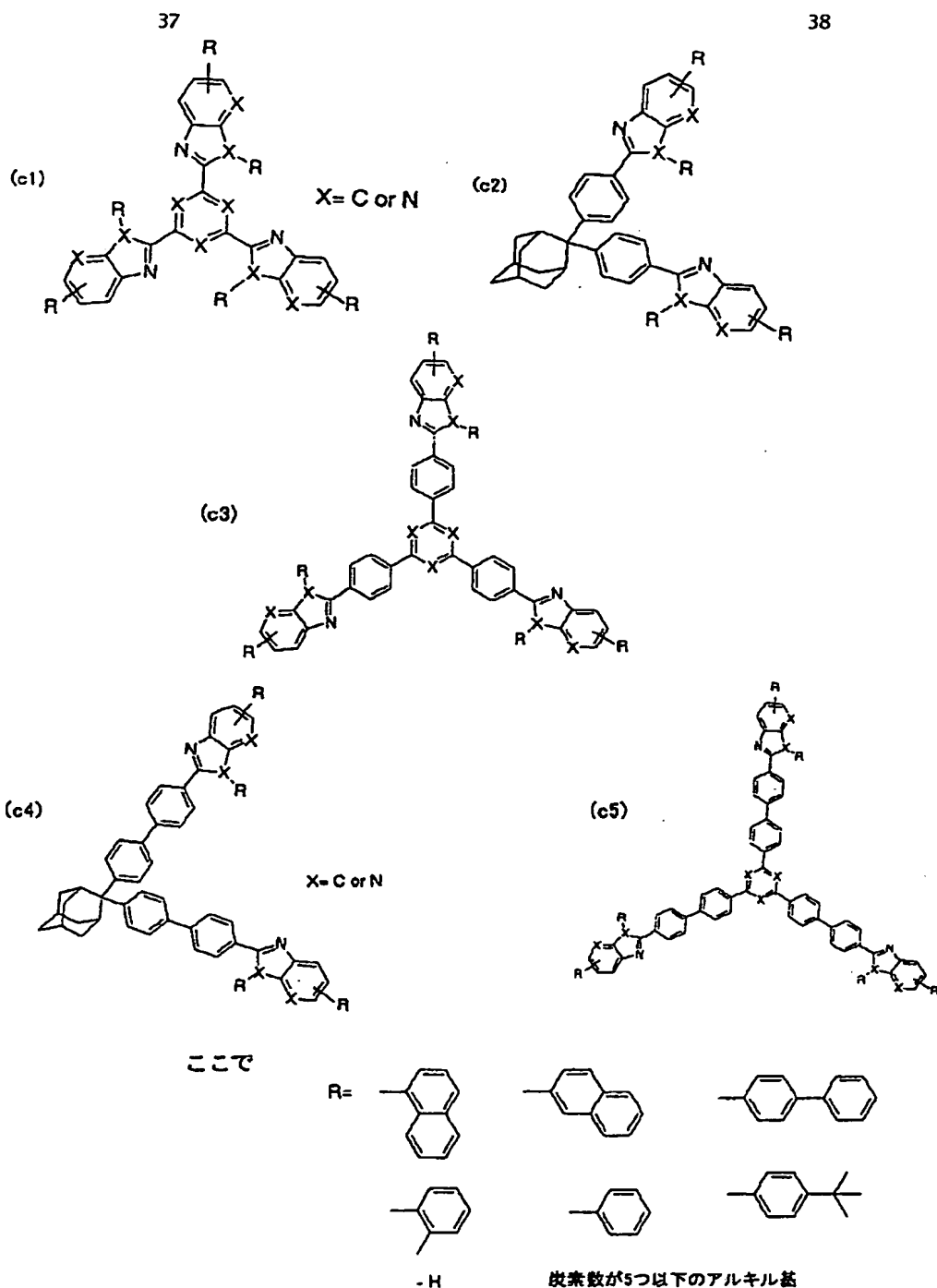
RのHはFでも良い

がある。

【0053】また、上記イミダゾール系化合物としては、以下の構造の化合物が含まれる。

【0054】

【化17】

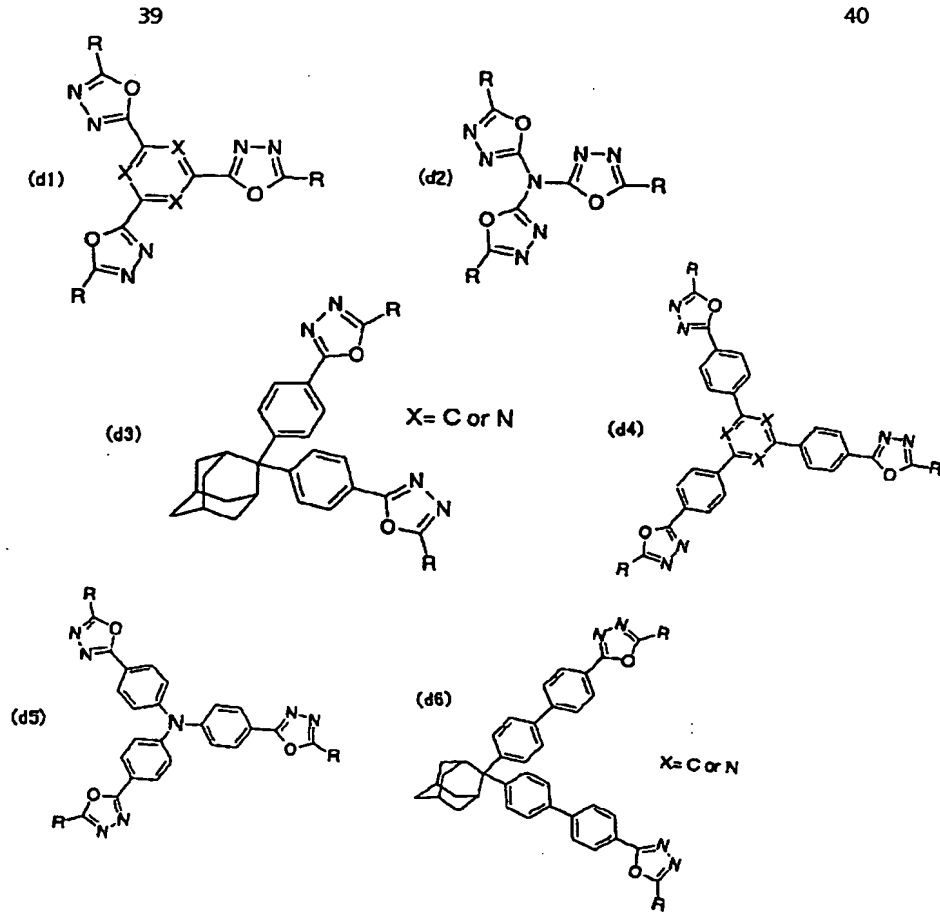


いずれもイミダゾール単位を2個以上含んでいる。

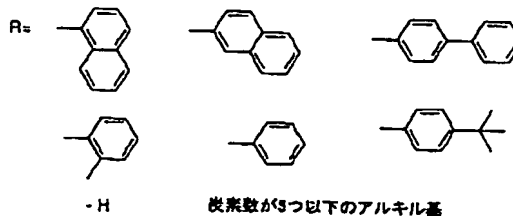
【0055】また、上記オキサジアゾール系化合物としては、以下の構造の化合物が含まれる。

【0056】

【化18】



ここで



RのHはFでも良い

また、ホール輸送層12としては、実施形態1と同様に芳香族三級アミン単位を2個以上含む有機化合物を使用することができる。

【0057】図7には、図6に示された実施形態2のエネルギー準位図が示される。陽極10と陰極16との間に電圧を印加すると、芳香族三級アミンで構成されたホール輸送層12からホールが電子輸送層14に注入され、ドープトである燐光発光分子がドープされた領域で前述した図1に示されるメカニズムにより燐光発光が生じる。本実施形態においては、電子輸送層14の有機層を構成するホスト材料としてイミダゾール系化合物が使用されている。

【0058】図7の場合にも、図3の場合と同様、燐光発光分子のドープ層の厚さは50nm以下、より好まし

くは30nm以下とするのが好適である。

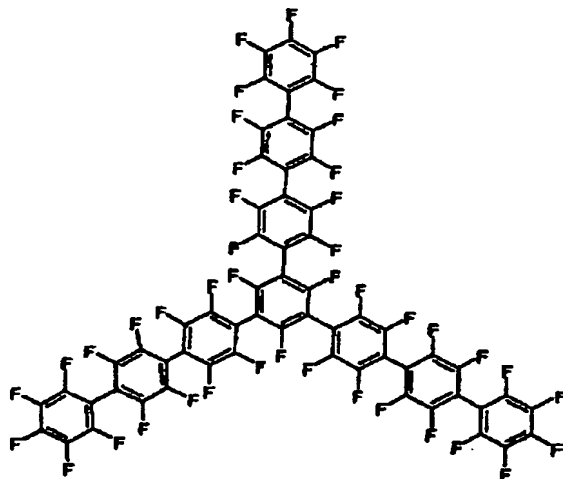
【0059】図8には、図6に示された本実施形態に係る有機電界発光素子の変形例が示される。図8においては、発光層を構成する第1の電子輸送層14と陰極16との間に第2の電子輸送層20が形成されている。この変形例に対応するエネルギー準位図が図9に示される。図9から分かるように、第2の電子輸送層20のイオン化ポテンシャルは、発光層である第1の電子輸送層14のイオン化ポテンシャルよりも0.1eV以上大きくなっており、実施形態1で説明したように、発光層である第1の電子輸送層14に注入されたホールが第2の電子輸送層20側に移動することをブロックしている。

【0060】また、第2の電子輸送層20のバンドギャップも、実施形態1と同様に第1の電子輸送層14より

て、電子輸送性のフルオロベンゼン系の有機化合物、例えば以下に示される構造を有するC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>（以下化合物Cという）を20 nm蒸着した。

【0067】

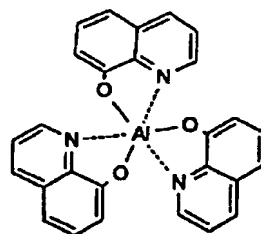
【化2.1】



20

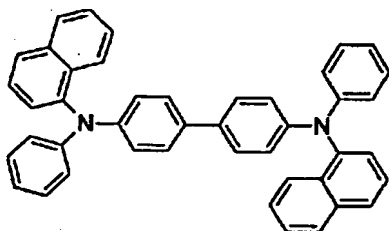
【0068】

【化22】



30

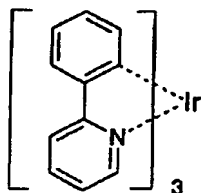
最後にLiFを0.5nm、Alを150nm蒸着し、金属電極を形成した。なお、本実施例は、図4に示された実施形態1の菱形例に対応するものである。



【0069】以上のようにして形成された素子を、高真空排気したチャンバーに入れ、チャンバー内を窒素置換した後、エポキシ樹脂を用いた封止ガラスの端部を透明電極の表面に接着し密封した。この有機電界発光素子に直流電圧を印加し、連続駆動させて発光効率を測定した。その結果、最大 $65.1 \text{ cd/A}$ の発光効率を得た。この場合の輝度は $716 \text{ cd/m}^2$ であり、駆動電圧 $3.9 \text{ V}$ のときの角度分布補正後の外部量子効率は最大 $18.0\%$ に達した。

40

【0070】また、ホールブロック層として、上記化合物Cの代わりに、やはり電子輸送性のフルオロベンゼン系の有機化合物である、以下に示される構造を有するC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>（以下化合物Bという）を20nm蒸着した素子も作成した。

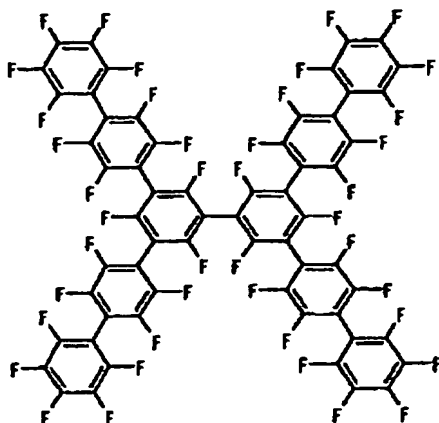


[ 0 0 7 1 ]

【化23】



43



この化合物Bを使用した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、連続駆動させて発光効率を測定した。その結果、最大73.0cd/Aの発光効率を得た。この場合の輝度は401.3cd/m<sup>2</sup>であり、駆動電圧3.52Vのときの角度分布補正後の外部量子効率率は最大19.2%に達した。

【0072】なお、以上に述べた化合物B及び化合物Cは、Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, J. Am. Chem. Soc. 122, (2000) 1832に合成方法が開示されている。

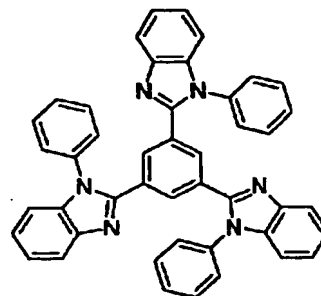
【0073】以上に述べた実施例1の素子構造の断面図が図10に示される。なお、図10においては、基板としてガラス基板が使用されているが、これに限られるものではない。例えば、プラスチック、セラミックス等も使用できる。

【0074】実施例2. ガラス基板上にITOの透明電極を150nm形成し、 $3 \times 10^{-7}$ トールの真空中で $\alpha$ -NPD層を40nm真空蒸着により堆積した。この上に、実施例1と同様にホスト材料としてのTCTAにドーパントとしてIr(ppy)<sub>3</sub>を5.5wt%ドーパした層を発光層として20nm蒸着した。さらに、この発光層からホールが外に移動することをブロックするためのホールブロック層として、以下の構造を有する2, 2', 2''-(1, 3, 5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール], TPBI)層を50nm蒸着した。なお、このTPBIは、特開平10-106749号公報に合成方法が開示されている。

【0075】

【化24】

44



10 さらに、この上にLiFを0.5nm、Alを150nm蒸着し金属電極を形成した。以上に示された本実施例に係る素子の断面図が図11に示される。なお、図11においては、基板としてガラス基板が使用されているが、これに限られるものではない。例えば、プラスチック、セラミックス等も使用できる。

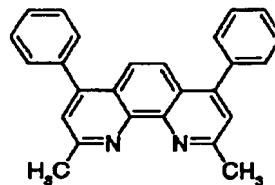
【0076】図11に示された本実施例に係る素子は、実施例1と同様に図4に示された実施形態1の変形例に対応したものである。

【0077】以上のようにして形成された素子を高真空排気したチャンバーに搬送し、チャンバー内を窒素置換した後、エポキシ樹脂を用いて封止ガラスの端部を透明電極の表面に接着し密封した。このように形成した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、連続駆動させて発光効率、輝度、半減寿命等を測定した。その結果、最大61cd/Aの発光効率を得た。また輝度が1350cd/m<sup>2</sup>、駆動電圧4.7Vのときの角度分布補正後の外部量子効率率が最大で16.0%に到達した。

【0078】比較例1. ガラス基板上にITOの透明電極を150nm形成し、その上に $\alpha$ -NPD層を、真空度 $3 \times 10^{-7}$ トールで真空蒸着により40nm堆積して正孔輸送層とした。その上に、ホスト材料としてCBPを使用し、ドーパントとしてIr(ppy)<sub>3</sub>をドーパした発光層を20nm蒸着した。この際のドーパント濃度は7.5wt%であった。さらに発光層の上部に、発光層に注入されたホールが外部に移動しないようにホールブロック層として以下の構造を有するバソクプロイン(bathocuproine, BCP、市販品である)を10nm形成した。

【0079】

40 【化25】



このBCP層の上に電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を40nm蒸着した。さらにその上に、LiFを0.5nm、Alを150nm蒸着して金属電極を形成した。以上のようにして形成した本比較例の有機電界発光素子の断面図

が図12に示される。

【0080】上記のようにして形成した本比較例の有機電界発光素子に直流電圧を印加し、連続駆動させて発光効率を測定した。低電流密度領域において最大30.1cd/Aの発光効率を得た。この場合の角度分布補正後の外部量子効率最大は8.3%であった。

【0081】以上に述べた実施例1及び比較例1に係る素子の電流密度対外部量子効率が図13に、実施例2及び比較例1に係る有機電界発光素子の電流密度対外部量子効率が図14にそれぞれ示される。いずれの場合にも、本発明に係る実施例1、実施例2の素子が比較例の素子に比べて大幅に外部量子効率が向上していることが分かる。

【0082】実施例3. 上述した実施例2で形成した有機電界発光素子を恒温槽（オープン）に入れ、室温から10℃刻みで昇温させ、各温度で1時間維持した後、発光効率を測定した。その結果、100℃においても、室温時の50%以上の発光効率が維持された。

【0083】比較例2. 比較例1に示された有機電界発光素子を恒温槽（オープン）に入れ上記実施例3と同様にして発光効率を測定した。その結果、80℃においてすでに室温時の20%程度の発光効率まで低下した。

【0084】以上に示された実施例3及び比較例2の結果が図15に示される。

【0085】実施例4. 以上に述べた実施例2においては、ホールブロック層すなわち電子輸送層の材料としてはイミダゾール系化合物であるTPBIを使用した。これをトリアゾール系の化合物としてもよい。これらのイミダゾール系化合物またはトリアゾール系化合物は、HOMOレベルが深く、LUMOレベルが浅いので、電子輸送層に利用すると、ホールや励起子を効率良くブロックできるからである。

【0086】実施例5. ガラス基板上にITOの透明電極を150nm形成し、その上に真空度 $3 \times 10^{-7}$ トールで $\alpha$ -NPDを40nm真空蒸着して正孔輸送層を形成した。さらにその上に、ホスト材料としてのTPBIに、ドーパントとしてIr(pppy)<sub>3</sub>を7.5wt%の濃度でドーピングした層を20nm形成し、発光層とする。とともに、さらにTPBI層を50nm堆積した。この上に、LiFを0.5nm、Alを150nm蒸着し金属電極を形成した。このように形成した素子の断面が図16に示される。この素子を高真空排気したチャンバーへ搬送し、チャンバー内を窒素置換した後、エポキシ樹脂を用いて封止ガラスの端部を透明電極の表面に接着し密封した。図16に示された本実施例の有機電界発光素子は、図6に示された実施形態2の有機電界発光素子に対応する。

【0087】上述のようにして形成した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、連続駆動させて発光効率を測定した。この結果、角度分布補正後の外部量子効率は7%

であり、上述した比較例1と同等のレベルであったが、耐熱性が向上し、100℃以上でも高い発光効率を維持することができた。

【0088】実施例6. ガラス基板上に、図17(a)、(b)、(c)に示される組み合わせの有機薄膜を蒸着し、それぞれの耐熱性を比較した。図17

(a)の薄膜は、ガラス基板上にITOを蒸着し、その上に $\alpha$ -NPDを40nm蒸着したものである。また、図17(b)の薄膜は、図17(a)と同様に、ガラス基板上にITOを蒸着し、その上に $\alpha$ -NPDを40nm蒸着した後、さらにその上に市販品であるCBPを20nm蒸着したものである。また、図17(c)の薄膜は、図17(b)のCBPに代えてTCTAを20nm蒸着したものである。

【0089】以上のように形成した各有機薄膜の温度を室温(25℃)に維持した状態で、原子間力顕微鏡(タッピングモード)によりその表面のモルフォロジーを観察した。その後、各有機薄膜をオープンに入れ、54℃または74℃の温度で1時間保持した後室温まで冷却して、再度原子間力顕微鏡によりその表面のモルフォロジーを観察した。

【0090】ITO上に $\alpha$ -NPDのみを蒸着した図17(a)の場合には、有機薄膜の温度の上昇に伴い、表面平均粗さが小さくなった。また、 $\alpha$ -NPDの上にCBPを蒸着した図17(b)の場合には、有機薄膜の温度を上げると、60℃以上の温度で表面モルフォロジーが劇的に変化し、表面平均粗さが1桁以上大きくなった。この場合には、有機薄膜が凝集する様子が明確に観察された。これらの結果が、図18に示される。図18では、横軸が有機薄膜の温度であり、縦軸が薄膜表面の平均粗さである。また、黒塗り四角で図17(a)の結果が、黒三角で図17(b)の結果がそれぞれ示されている。特に、図17(b)の場合に、上述したように60℃以上の温度で表面平均粗さが大きく変化していることがわかる。

【0091】以上に対して、 $\alpha$ -NPDの上にTCTAを蒸着した図17(c)の場合には、有機薄膜の温度を75℃まで上げても表面平均粗さは全く変化せず、表面モルフォロジーも初期の状態を維持していた。この結果が図19に示される。

【0092】実施例7. ガラス基板上にITOの透明電極を150nm形成し、その上に真空度 $5 \times 10^{-7}$ トール( $6.65 \times 10^{-3}$ Pa)で $\alpha$ -NPDを40nm真空蒸着により正孔輸送層を形成した。その上にホスト材料として、前述した(a3)の物質のうち、2,2-ビス(4-(4'-(N-カルバゾリル)ピフェニル)アダマンタン(AdBPCz、フェニル基の数が2個)を使用し、これにドーパントとしてIr(pppy)<sub>3</sub>を7wt%の濃度でドーピングした層を20nm形成し、発光層とした。さらに、ホールブロック層としてTPBI層を

20 nm、電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を30 nm堆積した。この上に、LiFを0.5 nm、Alを150 nm蒸着し金属電極を形成した。

【0093】以上のようにして形成された素子を、高真空排気したチャンバーに入れ、チャンバー内を1気圧の窒素で置換した後、紫外線硬化樹脂を用いて封止ガラスの端部を透明電極の表面に密着し密封した。このように形成された有機電界発光素子に直流電圧を印加し、連続駆動させて発光効率を測定した。

【0094】図20には、ホスト材料として、前述した (a3) の物質のうち、フェニル基の数が1個 (2, 2-ビス (4- (N-カルbazolil) フェニル) アダマンタン、AdPCz) と2個 (2, 2-ビス (4- (4'- (N-カルbazolil) ビフェニル) アダマンタン、AdBPCz) の物質を使用した場合の電流密度と外部量子効率との関係が示される。図20に示されるように、AdBPCzを使用して室温で測定した場合、外部量子効率は最大で8%に到達した。また、ホスト材料として、AdPCzを使用し、他の材料は同様に使用して作製した有機電界発光素子の外部量子効率は最大で6%に到達した。

【0095】図21には、上記AdBPCzを使用した有機電界発光素子について、室温及び85℃の雰囲気下での測定結果が示される。図21から分かるように、ホスト材料に耐熱性があるため、85℃雰囲気下に3時間放置した後、その雰囲気下で外部量子効率を測定しても、室温測定での外部量子効率とほとんど変わらなかった。ホスト材料をCBPにした場合は85℃で外部量子効率の大きな低下があることを考慮に入れると、2, 2-ビス (4- (4'- (N-カルbazolil) ビフェニル) アダマンタンは耐熱性の点で優れていることが分かる。

【0096】上記2, 2-ビス (4- (N-カルbazolil) フェニル) アダマンタン (AdPCz) は、以下の手順により合成できる。

【0097】2, 2- (4-ヨードフェニル) アダマンタンを1.0 g (1.85ミリモル)、カルbazolを3.10 g (18.5ミリモル)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を2.6 g (18.8ミリモル)、銅粉を2.3 g (36.2ミリモル)、CuBrを0.8 g (5.58ミリモル)、デカリンを15 g 混合し、窒素雰囲気下、170~180℃で20時間攪拌した。反応溶液を冷却後、CHCl<sub>3</sub>を50 ml 添加し、濾過した。この濾液を濃縮し、残さをシリカゲルカラム (CHCl<sub>3</sub>:ヘキサン=1:2) で精製した。得られた固体をCHCl<sub>3</sub>から再結晶し、2, 2-ビス (4- (N-カルbazolil) フェニル) アダマンタンを淡黄色粉末として176.5 mg 得た。

【0098】この材料の構造を、赤外分光光度計 (IR) 及び核磁気共鳴 (NMR) により確認した。IR及びNMRのデータを以下に示す。

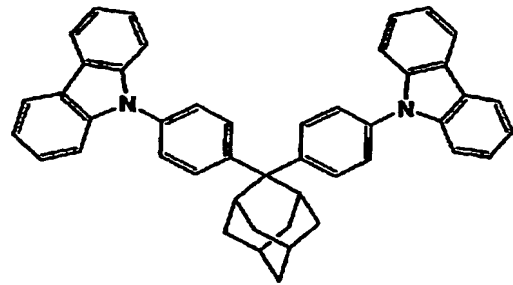
【0099】IR(KBr): 3040, 2900, 2850, 1620, 1600, 1510, 1450, 1330, 1310, 1225, 745, 720cm<sup>-1</sup>

NMR(CDCl<sub>3</sub>): 8.13(d,4H), 7.71(d,4H), 7.51(d,4H), 7.46(d,4H), 7.40(t,4H), 7.27(t,4H), 3.42(s,2H), 2.20(d,4H), 1.88(dd, 8H)

この2, 2-ビス (4- (N-カルbazolil) フェニル) アダマンタンの構造式は以下の通りである。

【0100】

【化26】



また、上記2, 2-ビス (4- (4'- (N-カルbazolil) ビフェニル) アダマンタン (AdBPCz) は、以下の手順 (1)、(2) により合成できる。

【0101】(1) 4- (N-カルbazolil) フェニルホウ酸の合成

N- (4-ヨードフェニル) カルbazol 2.0 g (5.42ミリモル) をTHF 15 ml とジエチルエーテル5 ml の混合溶媒に添加し、窒素雰囲気下、-90℃以下に冷却した。この溶液に1.5 M n-BuLi 溶液 (n-ヘキサン) 3.8 ml (5.7ミリモル) を滴下した。次に、-90℃以下で20分間攪拌し、トリメトキシボラン0.61 ml (5.44ミリモル) をゆっくり滴下した。-90℃以下で20分間攪拌後、室温で1時間攪拌した。その後、水3 ml を添加し、2 N NaOH水溶液20 ml を加えて水層を分離した。さらに、有機層を2 N NaOH水溶液20 ml で2回抽出し、水層を合わせた。1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液で中性にし、析出した沈殿を濾過し、水洗した。この沈殿をCHCl<sub>3</sub> 75 ml に溶解し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥後、溶液を濃縮した。沈殿をトルエン50 ml から再結晶し、4- (N-カルbazolil) フェニルホウ酸を白色粉末として1.07 g 得た。

【0102】この材料の構造を、赤外分光光度計 (IR) 及び核磁気共鳴 (NMR) により確認した。IR及びNMRのデータを以下に示す。

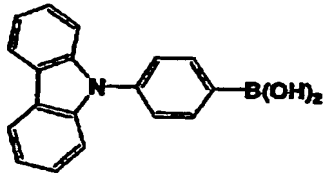
【0103】IR (KBr): 3380, 3280, 3060, 1605, 1450, 1410, 1375, 1345, 1330, 1305, 1220, 1170, 745, 720, 690cm<sup>-1</sup>

NMR(CDCl<sub>3</sub>): 8.33(s,2H), 8.31(d,2H), 8.15(d,2H), 7.66(d,2H), 7.50(t,2H), 7.48(d,2H), 7.36(t,2H)

この4- (N-カルbazolil) フェニルホウ酸の構造式は以下の通りである。

【0104】

【化27】



(2) 2, 2-ビス(4-(4'-(N-カルバゾリル)ビフェニル)アダマンタン)の合成  
 4-(N-カルバゾリル)フェニルボウ酸を1.0g (3.48ミリモル)、2, 2-ビス(4-ヨードフェニル)アダマンタンを627mg (1.16ミリモル)、Pd(OAc)<sub>2</sub>を26mg (0.116ミリモル)、トリ(n-ブチル)ホスフィンを106mg (0.348ミリモル)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を558mg (5.26ミリモル)、1, 2-ジメトキシエタンを1ml、水を2ml混合し、窒素雰囲気下、100℃で15時間攪拌した。反応溶液を冷却後、水15mlを加え、CHCl<sub>3</sub>で抽出した。CHCl<sub>3</sub>層を飽和食塩水で\*20

\*洗浄後、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥し、溶液を濃縮した。残さをシリカゲルカラム(CHCl<sub>3</sub>:ヘキサン=1:4~1:3)で精製し、2, 2-ビス(4-(4'-(N-カルバゾリル)ビフェニル)アダマンタン)を淡黄色粉末として234.4mg得た。

【0105】この材料の構造を、赤外分光光度計(IR)及び核磁気共鳴(NMR)により確認した。IR及びNMRのデータを以下に示す。

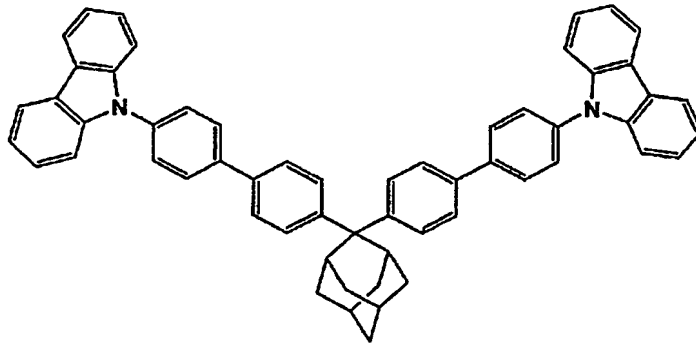
【0106】IR(KBr): 3050, 2905, 2860, 1620, 1600, 1520, 1500, 1480, 1455, 1370, 1335, 1315, 1230, 810, 750, 720cm<sup>-1</sup>

NMR(CDCl<sub>3</sub>): 8.15(d, 4H), 7.77(d, 4H), 7.61(s, 8H), 7.59(d, 4H), 7.47-7.40(m, 8H), 7.29(t, 4H), 3.39(s, 2H), 2.16(d, 4H), 1.91-1.79(m, 8H)

この2, 2-ビス(4-(4'-(N-カルバゾリル)ビフェニル)アダマンタン)の構造式は以下の通りである。

【0107】

【化28】



実施例8. ガラス基板上にITOの透明電極を150nm形成し、その上に真空度5×10<sup>-7</sup>トルでα-NPDを40nm真空蒸着して正孔輸送層を形成した。その上にホスト材料としてガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が172℃の1, 3, 5-トリス[4-(N-カルバゾリル)フェニル]ベンゼン(TCPB、前述した(a4)の物質)を使用し、これにドーパントとしてIr(pp<sub>y</sub>)<sub>3</sub>を7wt%の濃度でドーブした層を20nm形成し、発光層とした。さらに、ホールブロック層としてTPBI層を20nm、電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を30nm堆積した。この上に、LiFを0.5nm、Alを150nm蒸着し金属電極を形成した。

【0108】以上のようにして形成された素子を1×10<sup>-6</sup>トルに排気した真空チャンバーへ入れ、チャンバー内を1気圧の窒素で置換した後、紫外線硬化樹脂を用いて封止ガラスの端部を透明電極の表面に密着し密封した。

【0109】このように形成された有機電界発光素子に直流電圧を印加し、連続駆動させて発光効率を測定し

た。外部量子効率も最大で12%であった。また、初期輝度1500cd/m<sup>2</sup>の場合、この素子の輝度半減寿命が300時間であった。この結果はCBPをホスト材料として利用した場合より長い。さらに、初期輝度1500cd/m<sup>2</sup>、85℃の雰囲気中で輝度半減寿命は250時間であった。CBPを利用した場合の85℃雰囲気下における輝度半減寿命は室温における輝度半減寿命の半分以下になるものと比較すると高温での耐久性が高いことが示された。

【0110】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ホール輸送層または電子輸送層のいずれかに燐光発光分子をドーブした発光層を有し、このホール輸送層または電子輸送層を構成するホスト材料が、燐光発光分子のスペクトルと重なりが存在するスペクトルを有する燐光を発生する性質を有し、かつ100℃以上のガラス転移温度を有するので、高い燐光発光効率を有し、かつ高い耐熱性を有する有機電界発光素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

51

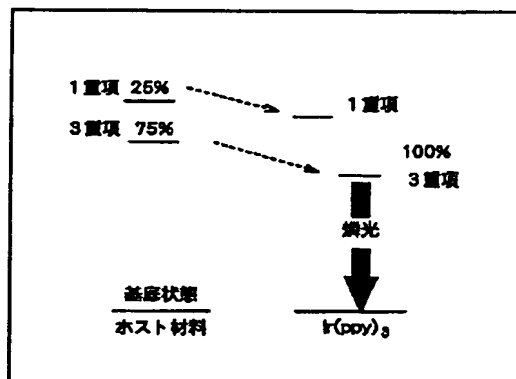
- 【図1】 イリジウム錯体の発光分子をドーパントとした場合の発光のメカニズムの説明図である。
- 【図2】 本発明に係る有機電界発光素子の実施形態1の断面図である。
- 【図3】 図2に示された有機電界発光素子のエネルギー準位図である。
- 【図4】 本発明に係る有機電界発光素子の実施形態1の変形例の断面図である。
- 【図5】 図4に示された有機電界発光素子のエネルギー準位図である。
- 【図6】 本発明に係る有機電界発光素子の実施形態2の構成の断面図である。
- 【図7】 図6に示された有機電界発光素子のエネルギー準位図である。
- 【図8】 本発明に係る有機電界発光素子の実施形態2の変形例の構成の断面図である。
- 【図9】 図8に示された有機電界発光素子のエネルギー準位図である。
- 【図10】 図4に対応する有機電界発光素子の具体的な実施例の断面図である。
- 【図11】 図4に対応する有機電界発光素子の具体的な実施例の断面図である。
- 【図12】 図10及び図11に対する比較例の構成の断面図である。

\*

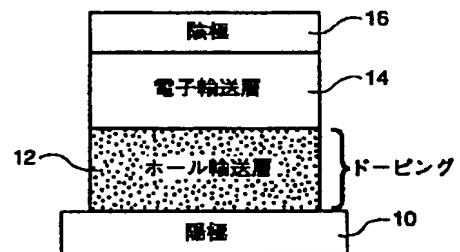
52

- \*【図13】 図10及び図12に示された有機電界発光素子の電流密度対外部量子効率を示す図である。
- 【図14】 図11及び図12に示された有機電界発光素子の電流密度対外部量子効率を示す図である。
- 【図15】 図11及び図12に示された有機電界発光素子の素子温度対外部量子効率の変化を示す図である。
- 【図16】 図6に示された実施形態2に対応する具体的な実施例を示す図である。
- 【図17】 有機薄膜の耐熱性を比較するための薄膜構造を示す図である。
- 【図18】 図17(a)、(b)の薄膜の耐熱試験の結果を示す図である。
- 【図19】 図17(c)の薄膜の耐熱試験の結果を示す図である。
- 【図20】 実施例7にかかる有機電界発光素子の電流密度と外部量子効率との関係を示す図である。
- 【図21】 実施例7にかかる有機電界発光素子の室温及び85℃の雰囲気下での電流密度と外部量子効率との関係を示す図である。
- 20 【符号の説明】  
 10 陽極、12 ホール輸送層、14 電子輸送層、16 陰極、18 第2のホール輸送層、20 第2の電子輸送層。

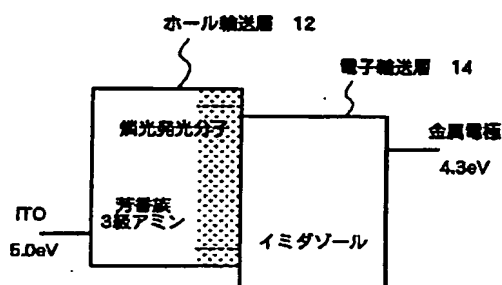
【図1】



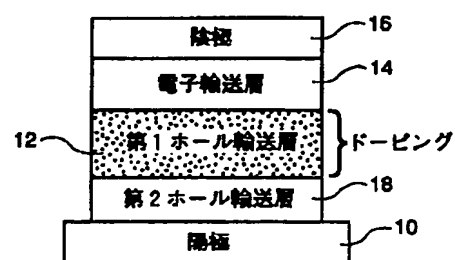
【図2】



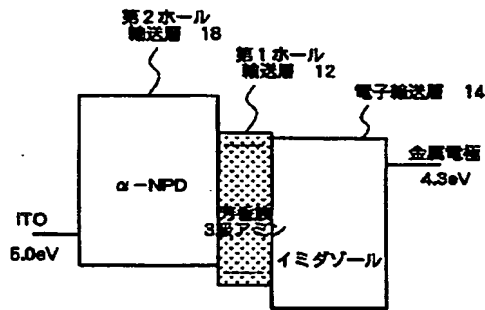
【図3】



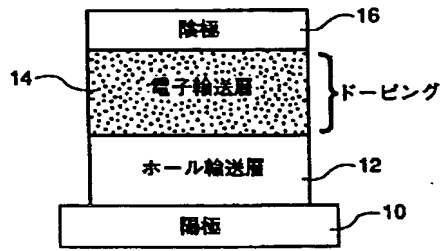
【図4】



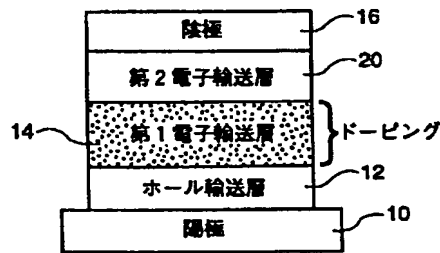
【図5】



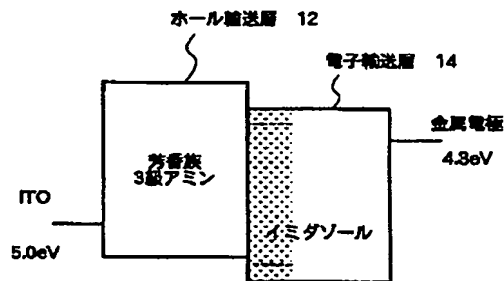
【図6】



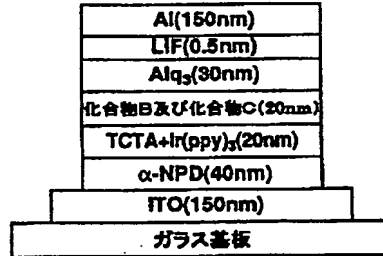
【図8】



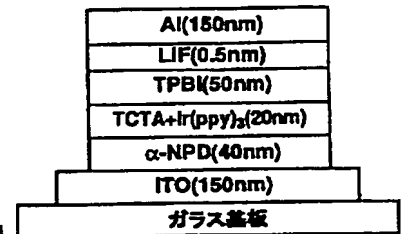
【図7】



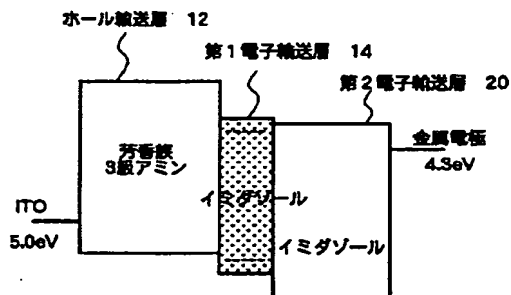
【図10】



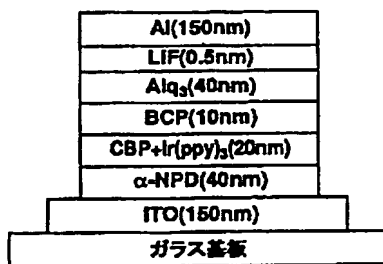
【図11】



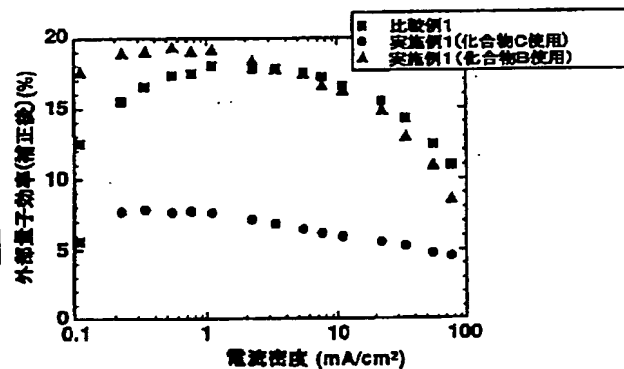
【図9】



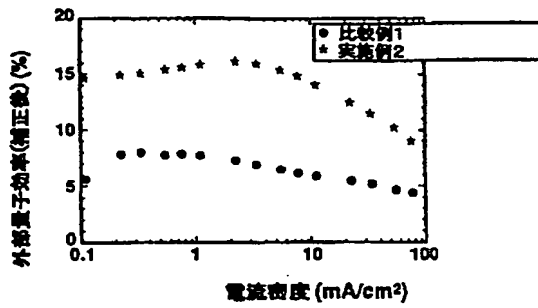
【図12】



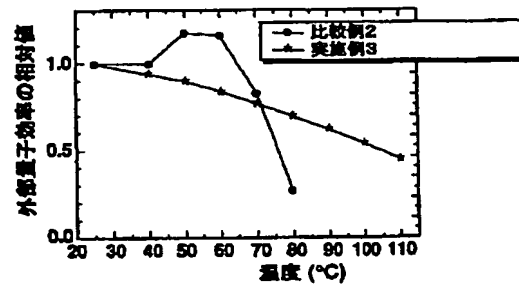
【図13】



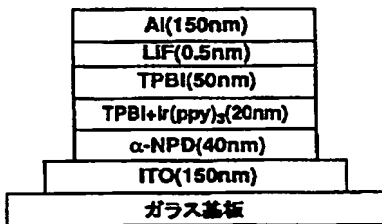
【図14】



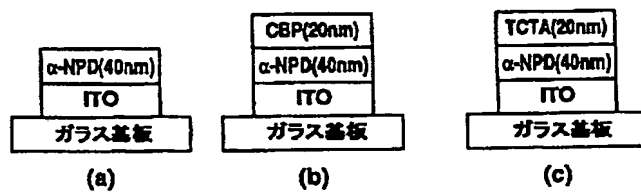
【図15】



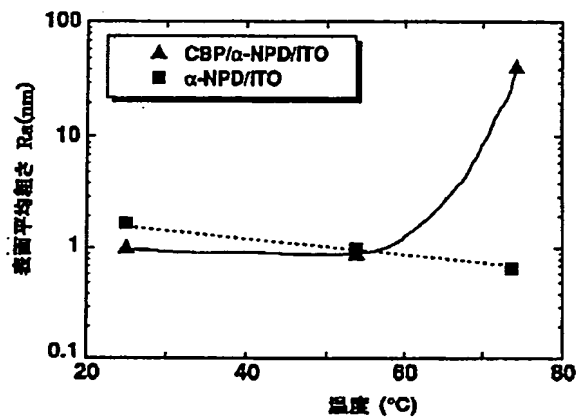
【図16】



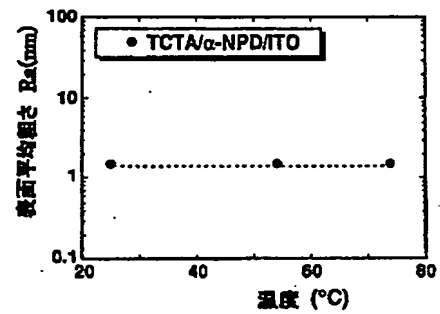
【図17】



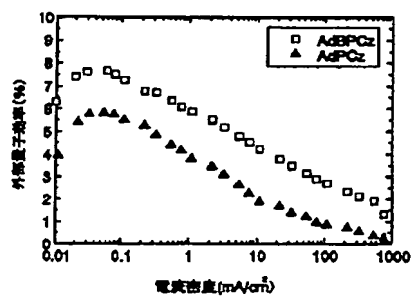
【図18】



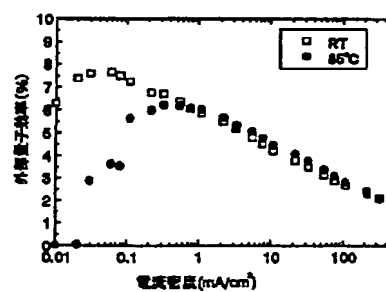
【図19】



【図20】



【図21】



フロントページの続き

(72)発明者 時任 静士

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 CA01 CB01

DA01 DB03 EB00



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**